PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09235143 A

(43) Date of publication of application: 09, 09, 97

(51) Int. CI C03C 17/34

B32B 27/00

B32B 27/18

B32B 27/20

C09D 5/32

C09K 3/00

G02B 1/11 G02F 1/1335

H01J 9/20

H01J 29/88

(21) Application number: 08043489

(22) Date of filing: 29 . 02 . 96

(71) Applicant: (72) Inventor:

ASAHI GLASS CO LTD

TAKEMIYA SATOSHI OTANI YOSHIMI

(54) COATING SOLUTION FOR FORMING REFLECTION PREVENTING FILM, REFLECTION PREVENTING FILM AND CATHODE RAY TUBE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating solution for forming a uniform reflection preventing film excellent in mechanical strength and weathering resistance, capable of imparting antistatic effects and electromagnetic wave shielding effects to the surface of a Braun tube, by blending an alkyl silicate with a lower alcohol, propylene glycol ether, diacetone alcohol, water and an acid.

SOLUTION: This coating solution comprises one or more

selected from an alkyl silicate and its hydrolyzate (preferably 0.01-20wt.% calculated as solid content). 50-80wt% of a 1-3C lower alcohol, 10-30wt% of one or more selected from propylene glycol ether and propylene glycol ether acetate, 2-20wt.% of diacetone alcohol, water and an acid. The average molecular weight of a hydrolyzate in the alkyl silicate is preferably 400-2,000. The surface of an electroconductive oxide-coated film formed on a transparent substrate is coated with the coating solution for forming a reflection preventing film and dried to form a reflection preventing film.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-235143

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl.*		識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇
COSC	17/34			C 0 3 C	17/34		Z	
B 3 2 B	27/00			B 3 2 B	27/00		N	
	27/18				27/18		J	
	27/20				27/20		A	
COSD	5/32	PPQ		CO9D	5/32		PPQ	
			審査請求	未請求 請求	改項の数8	OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
		特膜平8-43489 平成8年(1996)2	月29日	(71) 出顧	旭硝子	株式会	社 区丸の内2丁	目1番2号
				(72)発明	千乘県	船橋市	北本町1丁目 橋工場内	10番1号 旭石
				(72)発明	千葉県	船橋市	北本町1丁目 橋工場内	10番1号 旭硝

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用塗布液、反射防止膜及び陰極線管

(57)【要約】

【課題】膜厚が均一でかつ強度と耐候性に優れた膜が形 成可能な反射防止膜形成用塗布液を提供する。 【解決手段】アルキルシリケートと、炭素数1~3の低 級アルコールを50~80重量%と、プロピレングリコ ールエーテル及び/又はプロピレングリコールエーテル アセテートを10~30重量%と、ジアセトンアルコー ルを2~20重量%と、水、酸を含む塗布液とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキルシリケート及びその加水分解物から選ばれる1種以上と、炭素敷が1~3の低数アルコールを50~80重量%と、プロビレングリコールエーテル及びプロビレングリコールエーテルアセテートから選ばれる1種以上を10~30重量%以下と、ジアセトンアルコールを2~20重量%と、水と、酸とを含有することを特徴とする反射防止膜形成用途布液。

【請求項2】アルキルシリケートの加水分解物の平均分子量が、ポリスチレン換算で400~2000である請求項1記載の反射防止膜形成用塗布液。

【請求項3】プロピレングリコールエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル又はプロピレングリコールモノプロピルエーテルである請求項1又は2記載の反射防止 脚形成用途布済。

【請求項4】プロピレングリコールエーテルアセテート がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート である請求項1、2、又は3記載の反射防止膜形成用途 布液.

【請求項5】透明基材の上に形成された薄電性酸化物被 腹の表面に、請求項1、2、3 Xは4記載の反射防止膜 形成用塗布液を塗布、乾燥して形成してなることを特徴 とする反射防止膜。

【請求項6】導電性酸化物被膜が、アンチモンドープ酸 化熱粉末の分散液又はインジウム網酸化物の分散液を塗 布、乾燥して形成されてなることを特徴とする請求項5 記載の反射防止膜。

【請求項7】 導電性酸化物被膜が、黒色顔料としてカーボンブラック及びチタンブラックから選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項5又は6記載の反射防止時

【請求項8】陰極線管用パネルの画像が表示されるフェース面に、請求項5、6又は7記載の反射防止膜が形成されてなることを特徴とする陰極線管。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、テレビジョン放送 等の受信に用いる陰極線管、液晶ディスアレイ、プラズ マディスプレイ等の画像表示装置の、画像表示线外面に 設けられ、帯電防止効果又は電磁波遮蔽効果を付与でき る反射防止膜形成用塗布液、反射防止膜及び陰極線管に 関する。

[0002]

【従来の技術】ブラウン管は作動電圧として25~32 k V程度の高電圧が印加されるため、その表面に帯電し た静電気により粉塵が付着し画像が見にくくなったり、 外表面に人体が触れた際の放電により電気ショックを受 けることがあるため、その表面に導電膜を形成してこれ を防止することが広く行われている。 【003】また、ブラウン管の前面ガラスであるパネルの表面で外光が反射し、画像が見にくくなるので、長時間の複質は眼精疲労を招きやすい。その防止策として、帯電防止処理とともに可視光域での低反射処理を行うことも必要となっている。加えて、人体の安全性の点から、ブラウン管のフライバックトランスと偏向ヨークコイルから発生する電磁波の漏池の防止が望まれてき

【0004】電磁波の漏池は、ブラウン管表面に透明導電限を形成することで防止できるが、一般に帯電防止には表面抵抗10°~10°Ω/□、電磁波道蔽には表面抵抗10°~10°Ω/□、特には10°~10°Ω/□の限が用いられている。

【0005】従来、このような低反射帯電防止膜として は、屈折率と膜厚を所定の値に制御した複数の薄膜をガ ラス表面に形成する方法が一般に知られている。

【0006】具体的には、特開平1-299887に配 載のように、湿式法(スプレー法、スピンコート法等に よりガラス表面に透明滞電膜及び低屈折率膜を形成する 方法)、乾式法(CVD法、スパッタリング法、真空蒸 着法)で複数の薄膜を形成する方法)、及び湿式法と乾 式法の両者を組み合わせた方法等が挙げられる。

【0007】湿式法は、乾式法に比べ、高価な真空装置 を必要としないため、大量生産や設備コスト面で有利で ある。湿式法の場合、周囲状に対するコントラストを向 上させるため、途膜形成用の塗布液に無機顔料、有機顔 料、有機染料等を添加し、光吸収性を付与することが比 較的容易である。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】低反射帯電防止膜としては、空気側に低屈折率材料膜、透明基材側に高屈折率で導電性材料からなる膜の2層膜構成、又は3層以上の多層膜構成による光干渉膜が一般的である。このような多層膜構成による表面反射防止法には、精密な膜厚側御と塗布面全体の膜均一性が必要である。

【0009】スピンコートを行う際にパネル面上に異物 が存在すると、その周辺の観炉が変化し干渉色の異なる 欠点が生むる。スピンコートの特徴として、ブラウン管 パネル表面に滴下された液は、パネルの回転によって生 とる遠心力により外周方向に欠点が大きく拡大す る。そこで、異物付著防止のために塗布環境のクリーン 化が必要となるが、高クリーン度を維持するコストが大 さいため、異物が存在しても欠点が広大しにくい塗布液 が実められていた。

【0010】一般に、途布液をブラウン管に塗布後、途 腺に焼成を施すが、ブラウン管に許容できる焼成温度は 200℃程度である。200℃程度の焼成温度は、充分 を脱強度を得るためには必ずしも高くないため、この程 度の温度でも充分に実用に耐える脱強度を付与する必要 がある。湿式法による2層膜の場合、耐擦傷試験を行う と上層膜と下層膜の界面から剥離しやすい問題があっ た。また上層膜は大気に接するため、耐擦傷性の他にも 耐燥性等の安定性も要求されていた。

【0011】本発明の目的は、従来技術の前述の欠点を 解決するために、ブラウン管表面等に均一でかつ高強度 で耐候性に侵れた、帯電助止効果及び電磁波遮蔽効果を 付与できる反射防止膜形成用塗布液を提供することであ る。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明は、アルキルシリケート及びその加水分解物から混ばれる1種以上と、炭素数が1~3の低級アルコールを50~80重急と、プロビレングリコールエーテル及びアロビレングリコールエーテルアセテートから選ばれる1種以上を10~30重量%以下と、ジアセトンアルコールを2~20重量%と、水と、散とを含有することを特徴とする反射防止酸形成用途布液を提供する

【0013】また本発明は、透明基材の上に形成された 導電性酸化物板膜の表面に、前記反射防止膜形成用途布 落を塗布、乾燥して形成してなることを特徴とする反射 防止膜を提供する。

【0014】さらに本発明は、陰極線管用パネルの画像 が表示されるフェース画に、前記反射防止膜が形成され でなることを特徴とする陰極線管を提供する。 【0015】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記組成の反射防止膜形域用塗布液(以下、塗布液という)を使用して低反射常電防止膜又は低反射電磁波直施膜を形成することにより、膜厚ムラがなく、塗布時にパネル表面に異物が存在しても欠点が目立ちにくく、また耐擦傷試験においても強度が高く、耐候性試験においても変定で信頼性の高いものが得られることを見いだした。

【0016】本発明において、塗布液におけるアルキルシリケートの加水分解物の平均分子量は、ボチスチレン 検算で400~2000であるとが好ましい。400 未満では、沸騰水に浸漬した場合に限表面が一部溶解す るため膜の安定性に劣り、2000超では、2層膜の上 層とした際に下層膜の微細な凹凸に充分食い込むことが できずに強度が低くなる。アルキルシリケート及びその 加水分解物から選ばれる1種以上の量は、固形物換算で 0.01~20重量%が軽ましい。

0.01~20重量%の報意しい。 【0017】 本発明において、プロピレングリコールエーテルは、プロピレングリコールモノメチルエーテル (以下、PGMMEと略す)、プロピレングリコールモ ノエチルエーテル (以下、PGMEEと略す) 又はプロ ピレングリコールモノプロピルエーテル (以下、PGM PEと略す) であることが、均一な膜を得られる点で好ましい。また、プロピレングリコールエーテルアセテー はプロピレングリコールエーテルアセテー ト(以下、PGMMEAと略す)であることが均一な膜を得られる点で好ましい。

【0020】本発明のアルキルシリケートとしては、加水分解反応によりシリカゲルとなりうるものであれば特に限定されず、例えばメチルシリケート、エチルシリケートに代表されるアルキルシリケートのモノマーや、メチルシリケート51(以下、MS51と略す)、エチルシリケート40(以下、ES45と略す)のような重合体が 好ましく使用できる。ここで、MS51はシリケート100 東中にSiQ、(固形分)を51 富含むものを意味し、ES40、ES45 同様である。

【0021】本発明の塗布液は、上記のような成分、組 成を有するため、基体に対する塗れ性が良く、異物が存 在しても均一に成膜でき、また耐態腐性や耐候性の優れ た腹が形成できる。特にアンチモンドーブ酸化錫粉末の 分散液又はインジウム錫酸化物の分散液を塗布、乾燥し て形成された高展折率の薄電性酸化物被膜の上に塗布す るが、前記効果を付与した低反射帯電防止膜又は低反 射電磁波速離膜を形成できる。

【0022】さらに高屈折率の導電性酸化物導電膜が、 黒色顔料としてカーボンブラック及び/又はチタンブラ ックを含む着色膜である場合、前記効果を付与した高コ ントラストの低反射帯電防止膜又は低反射電磁波遮蔽膜 を形成できる。

【0023】本発明の途布液は、塗布液の表面張力、粘度、乾燥速度を最適に制御でき、均一な膜を形成できる。 湿式法のなかでも代表的な成膜法であるスピンコート法により、ブラウン管用が4ル表面に膜を形成する場合について詳細に説明すると、一般的には、パネルフェースの外表面を洗浄し乾燥した後30~50℃の温度に保ち、ブラウン管を100~150гpmの低速で回転送で両に対向して配置されたノズルから塗布液を滴下する。

【0024】フェース面にかけられた塗布液は回転によって生じる遠心力により、フェース面の外表面に沿って 周辺方向に流れ、周辺部から余剣の塗布液が飛散し、フェース外表面には均一な態態が形成される。ブラウン管 表面上に形成された導電性酸化物被膜の上に、反射防止 腹用低低折率膜として塗布する際は、ガラス表面に塗布 する場合と異なり、微粒子による微細な凹凸が存在する ため、塗布液が均一に塗れ近がるためには表面張力、粘 度、乾燥速度を最適に制御することを要する。

【〇〇25】そこで、沸点が低く蒸気圧の高い炭素数が 1~3の低級アルコール、これより沸点が高く蒸気圧の 低いプロビレングリコールエーテル又はプロビレングリ コールエーテルアセテート、これらよりさらに沸点が高 く蒸気圧の低いジアセトンアルコール(以下、DAAと 略があることにより、フェー ス全面で限算偏差の少ない均一な膜が得られる。

【0026】また塗布時にフェース面に異物が存在する と、外周方向に尾を引いたような欠点が発生するのが常 であるが、前記組成の塗布液は塗れ広がりと固化すなわ ちゲル化の速度を最適に制御されているため、たとえ異 物が存在しても塗布液が固化する前に異物周辺に回り込 み、異物周辺における酸厚偏差を抑えうる。したがって 程引きの長さも小さくきわめて目立ちにくく、大量生産 した場合の外観の歩留まりも・飛躍的に向上させうる。

【0027】 低反射帯電防止膜又は低反射電磁波遮蔽膜は、下層に導電性酸化物微粒子を含む高屈折率の薄電性 能化物被膜を形成し、上層に本発明の建布液からなる低 屈折率層を形成することにより構成される。この低反射 帯電防止膜又は低反射電磁波遮蔽膜の耐熔棒活験により 認められた傷を顕微鏡関察すると、一般には上層膜と下 層限との界面から剝離する場合が多いことがわかる。

【0028】本発明は、水分量及び酸濃度を前述の通り とすることにより、アルキルシリケートの加水分解率が 高く、平均分子量が400~2000に制御された途布 液が得られ、上層膜が下層膜の微細な凹凸に食い込み密 着性の高い膜が得られる。

【10029】酸としては、硝酸、塩酸以外にも硫酸、酢酸等が挙げられるが、硫酸は揮発しにくく、酢酸は弱酸で反応の進行が遅いので、硝酸又は塩酸が貯ましい。 (0030)本発明の塗布液を、アンチモンドーブ酸化 総粉末の分散液又はインジウム磷酸化物の分散液を塗布、乾燥して形成した高屈折率の導電性酸化物被膜(下層膜)の上に塗布し、100~200でで焼成することにより、均一性の高い、高強度の低反射帯電防止膜又は低反射電磁波電影膜となしうる。

【0031】下層腺に黒色顔料としてカーボンブラック 及び/又はチタンブラックを含有させることにより、外 光が吸収され反射特性がさらに向上し、周囲光に対する コントラストも向上する。

【0032】本発明の反射防止膜を設けた陰極線管は、 低反射帯電防止効果、低反射電磁波連蔽効果、高コント ラスト等の優れた作用効果を有する。

[0033]

【実施例】以下に実施例(例1~8)、比較例(例9、 10)を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に 限定されない。

【0034】(1)成膜法

ブラウン管フェースの外表面を洗浄し、乾燥後、30~

50℃の温度に保ち、ブラウン管を100~150 r p mの低速で回転させながら、フェース面に対向して配置されたノズルから導電性酸化物板膜形成用塗布液を滴下した。塗膜の乾燥後、再度ブラウン管を100~150 r p mの低速で回転させながら本発明の反射防止膜形成用塗布液を滴下した。次に、ブラウン管フェース面を160℃で30分保持することにより、表面に低反射帯電防止膜又は低反射電磁放速直旋を形成した。

【0035】(2)評価

(平均分子量) 途布液の平均分子量は、次の装置を用い がル浸透クロマトグラフィで測定した。装置:ゲル・パ ーミエイション・クロマトグラフHLC-8020(東 ソー社製)、カラム:TSK-ゲル 2500H及び3 000H、奈葉:テトラヒドロフラン。

【0036】(パネル面内の限度よう) イージー・アンド・ガンマ・サイエンス社製が光反射率測定システムにより、パネル面内の反射特性を測定し、パネル面内におけるボトム波長の最大値と患小値を測定した。 腹厚が厚いほどボトム波長は翅波長側にシフトし、 腹厚が障いほどボトム波長は翅波長側にシフトするため、最大値と最小値の差が少ないほど、男一な腹であるとした。

【0037】(外観欠点の目立ちやすさ)クリーン度1 000のブースの下で作成した膜の外観検査を行い、2 mm以上の尾引きを伴う欠点の個数を数えた。

【0038】(耐擦傷性)1kgの荷重の下で、消しゴムで膜表面を50回往復後、その表面の傷の付き方を目視で判定した。判定基準は、○:傷なし、△:多少傷あり、×:傷多数あり、とした。

【0039】(耐沸騰水性)膜を形成した5cm角のガラスピースを沸騰水に30分浸漬し、浸漬前後のボトム波長の変化を測定した。

【0040】(3) 塗布液の調製

導電性酸化物被膜形成用塗布液を次のようにして調製した。表1のA欄の原料を目標のイオン交換水中に分散させた後、C欄の原料を撹拌混合してD欄の名称の均一な分散液を得た。なお表1の数字は原料量(単位:重量量%)を示す。

【0041】 [例1]表2に示す種類と量(単位:重量%)の原料を混合、指拌して加水分解、重合を行い、均一な反射物止限形成用途布液を得た(途布液B-1)。途布液A-1(下層)と途布液B-1(上層)を組み合わせて、ブラウン管の表面に低反射電磁波遮蔽膜を形成した。得られた膜の特性を表4に示す。

【0042】【例2】表2に示す権限と量(単位:重量 %)の原料を混合、批拌して加水分解、重合を行い、均 一な反射防止限形成用塩布液を得た(塗布液 B-2)。 塗布液 A-2と塗布液 B-2を組み合わせて、ブラウン 管の表面に低反射帯電防止限を形成した。得られた膜の 特性を表もに示す。

【0043】[例3]表2に示す種類と量(単位: 重量

%) の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い、均一な反射防止膜形成用塗布液を得た(塗布液B-3)。 塗布液A-3と塗布液B-3を組み合わせて、ブラウン 管の表面に低反射帯電防止膜を形成した。得られた膜の 特性を表々に示す。

【0044】 [例4]表2に示す種類と量(単位:重量%)の原料を混合、損拌して加水分解、重合を行い、均一な反射防止腺形成用塗布液を得た(塗布液B-4)。 塗布液A-4と塗布液B-4を組み合わせて、ブラウン管の表面に低反射帯電防止膜を形成した。得られた膜の特性を表くに示す。

【0045】[例5]表2に示さ種類と量(単位:重量 ※)の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い、均 一な反射的止限形成用建布液を得た(塗布液B-5)。 塗布液A-5と塗布液B-5を組み合わせて、ブラウン 管の表面に低反射電磁波/直蔽膜を形成した。得られた膜 の特性を表々に示す。

【0046】 [例6] 表3に示す種類と量(単位:重量%)の原料を混合、損拌して加水分解、重合を行い、均一な反射的止膜形成用室布液を得た(塗布液B-6)。 塗布液A-5と塗布液B-6を組み合わせて、ブラウン管の表面に低反射電磁波遮蔽膜を形成した。得られた膜の特性を表くに示す。

【0047】[例7]表3に示す種類と量(単位:重量%)の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い、均

一な反射防止限形成用途布液を得た(塗布液 B−7)。 塗布液 A−5と塗布液 B−7を組み合わせて、ブラウン 管の表面に低反射帯電防止膜を形成した。得られた膜の 特性を表くに示す。

【0048】 [例8] 表3に示す種類と量(単位:重量 %)の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い均一 な反射防止限形成用塗布液を得た(塗布液B-8)。塗 布液A-1と塗布磁B-8を組み合わせて、ブラウン管 の表面に低反射電磁波遮蔽膜を形成した。得られた膜の 特性を表々に示す。

【0049】[例9]表3に示す種類と量(単位:重量%)の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い、均一な反射物止膨形成用強布液を得た(塗布液C-1)。 塗布液A-1と塗布液C-1を組み合わせて、ブラウン管の表面に低反射常電防止膜を形成した。得られた膜の特性を表くに示す。

【0050】 [例10]表3に示す種類と量(単位:重 量%)の原料を混合、撹拌して加水分解、重合を行い、 均一な反射防止脱形成用弦布液を得た(弦布液Cー 2)。塗布液A-1と塗布液C-2を組み合わせて、ブ ラウン管の表面に低反射帯電防止膜を形成した。得られ た頭の特性を表えに示す。 【0051】

【表1】

	アンチモンドープ酸化錫微粉末 インジウム錫酸化物微粉末	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
Α	カーポンプラック		0.5	ļ	0.5	0.5
l	チタンプラック	1	ļ	0.5		1
1	シリカゾル	Ì			1.0	1.0
В	イオン交換水	82.0	82.0	82.0	81.0	81.0
С	プチルセロソルブ	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	N-メチルビ ロリドン	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
D.	塗布液名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

[0052]

【表2】

原料	例1	例2	<i>6</i> 43	例4	91 5	
MS 5 1				2. 4		
ES40	3.0		3.0	1		
ES45	}		}		2. 7	
正珪酸エチル		4. 2				
水	2. 0	2.0	2. 0	2. 0	2.0	
36%塩酸	0. 5			1		
61%硝酸		0.5	0.5	0.5	0.5	
メタノール			59. 3	51.1	10.0	
エタノール	59. 3	12.0	10.0	10.0	42.8	
イソプロパノール	19. 2	54. 3	9. 2	10.0	10.0	
PGMME		17.0	10.0	15.0	20.0	
PGMPE	10.0					
DAA	6.0	10.0	6. 0	9. 0	12.0	

[0053]

【表3】

原料	例6		例7		64 8		例9		例10	
MS 5 1									4.	2
正珪酸エチル	4.	2	4.	2	4.	2	4.	2	1	
水	6.	7	6.	7	6.	7	6.	7	6.	7
36%塩酸					0.	1	İ		ì	
6 1 %硝酸	0.	1	0.	1			2.	1	2.	1
エタノール	12.	0.	53.	0	12.	0	51.	0	41.	0
イソプロパノール	53.	0	12.	0	53.	0	21.	0	21.	0
PGMME			15.	0					l	
PGMEE	15.	0					1			
PGMMEA					15.	0	1		1	
DAA	9.	0	9.	0	9.	0			l	
エチルセロソルブ							15.	0	1	
アセトン			1				1		15.	0
DMF*							1		10.	0

*DMF:ジメチルホルムアミト

[0054]

【表4】

フロントページの続き						
(51) Int. Cl . 6	識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
CO9K 3/00	20073110		C09K	3/00	R	
00711			G02F	1/1335		
			но1 Ј	9/20	Α	
G O 2 F 1/1335				29/88		
HO1J 9/20						

29/88

G O 2 B 1/10